

Process to construct a stack plate reactor and its use to produce hydrogen from hydrocarbons

Veröffentlichungsnr. (Sek.) EP0974392
Veröffentlichungsdatum : 2000-01-26
Erfinder : SCHUESSLER MARTIN (DE); LAMLA OSKAR (DE); HEIL DIETMAR (DE)
Anmelder :: DBB FUEL CELL ENGINES GES MIT (DE)
Veröffentlichungsnummer : ☐ EP0974392, A3
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) EP19990111546 19990615
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19981032625 19980721
Klassifikationssymbol (IPC) : B01J8/02
Klassifikationssymbol (EC) :
Korrespondierende Patentschriften ☐ DE19832625

Bibliographische Daten

Production of a stack reactor (20) made up of several stacked catalyst plates (10) comprises sintering the catalyst plates (10) in a stack.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 392 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(51) Int. Cl. 7: B01J 8/02

(21) Anmeldenummer: 99111546.0

(22) Anmeldetag: 15.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.07.1998 DE 19832625

(71) Anmelder:

DBB Fuel-Cell-Engines-Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

(72) Erfinder:

- Heil, Dietmar
88477 Hörenhausen (DE)
- Lamla, Oskar
73266 Bissingen (DE)
- Schüssler, Martin
89073 Ulm (DE)

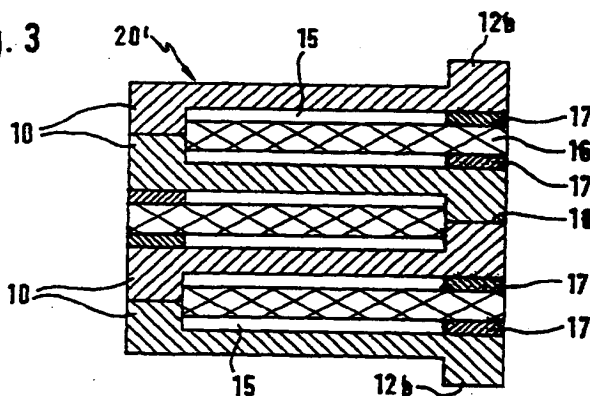
(74) Vertreter:

Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
Daimler Chrysler AG,
Intellectual Property Management,
FTP/A-C106
70546 Stuttgart (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors und Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen

(57) Zur Herstellung eines Stapelreaktors zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen werden mehrere aus porösen Katalysatormaterial gepreßte Katalysatorscheiben aufeinandergestapelt und gemeinsam unter Druckbeaufschlagung gesintert. Zur Ausbildung besonders dichter Fügestellen verfügen die Katalysatorscheiben über im Bereich des Kontaktes mit einer benachbarten Katalysatorscheibe ausgebildete Vorsprünge. In der Katalysatorscheibe ausgebildete oder durch zwei benachbarte Katalysatorscheiben gebildete Hohlräume weisen eine Einrichtung zum Stützen der Hohlräume auf, beispielsweise ein in den Hohlraum eingebrachtes Kupfer-Gitternetz, das wenigstens teilweise mit einer Metallfolie bedeckt sein kann, oder auf die Katalysatorscheibe aufgepreßte Stützstege.

Fig. 3



EP 0 974 392 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen sowie einen Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen.

[0002] Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 43 673.0 derselben Anmelderin ist ein derartiger, aus aufeinandergestapelten Katalysatorscheiben gebildeter Stapelreaktor bekannt. Zur Herstellung des Stapelreaktors wird aus mindestens einem Katalysatorpulver durch Verpressen eine einen Formkörper (Katalysatorscheibe) bildende dünne und stark komprimierte Schicht gebildet, wobei dem Katalysatorpulver Kupferpulver, insbesondere dendritisches Kupfer, beigemischt wird. Im Anschluß an das Verpressen wird der Formkörper einer Sinterung unterzogen und anschließend werden die einzelnen Katalysatorscheiben aufeinandergestapelt und zu einem Stapelreaktor verbunden. Bei dem Verbinden der einzelnen Katalysatorscheiben muß auf eine dichte Ausbildung der Fugestellen zwischen den einzelnen Katalysatorscheiben geachtet werden. Als Fügeverfahren bei hochdichten Keramiken sind Kleben, Schweißen, Löten und Klemmen bekannt. Im vorliegenden Falle einer porösen Katalysatorscheibe können diese bekannten Fügeverfahren nur zum Teil angewendet werden.

[0003] Aus der DE-OS 25 07 937 ist ein Röhrenspalt-ofen mit scheibenförmigen Katalysatormaterial bekannt. Die Katalysatorscheiben sind auf einen Tragrohr zentriert geführt und weisen in der Mitte eine Nabe von größerer Dicke auf.

[0004] Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors der eingangs genannten Art bereitzustellen, das eine besonders einfache und kostengünstige Herstellung eines kompakt aufgebauten Stapelreaktors ermöglicht, bei dem das aktive Volumen der Katalysatorscheiben nicht oder nur wenig verringert wird und eine besonders dichte Ausgestaltung der Fugestellen erreicht wird. Des weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen entsprechenden Stapelreaktor bereitzustellen.

[0005] Zur Lösung dieser Aufgabe werden erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors mit den Merkmalen des Anspruches 1 sowie ein Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen mit den Merkmalen des Anspruches 6 vorgeschlagen. Demnach erfolgt ein Sintern der Katalysatorscheiben im Grünlingszustand, d.h. im Anschluß an das Verpressen, gemeinsam erst in gestapeltem Zustand. Durch das gemeinsame Sintern wird eine dichte Verbindung der einzelnen Katalysatorscheiben erreicht. Da das Sintern aller Katalysatorscheiben gemeinsam erfolgt und nicht mehr einzeln, wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist, können Arbeitsgänge eingespart werden, so daß das erfindungsgemäße Verfahren einfacher und kostengünstiger

durchführbar ist.

[0006] In Ausgestaltung der Erfindung erfolgt das Sintern der Katalysatorscheiben unter vorbestimmter Druckbeaufschlagung. Durch dieses erfindungsgemäße Preßsintern wird eine besonders gute Verbindung der Katalysatorscheiben erzielt. Vorteilhafterweise wird die Druckbeaufschlagung während des gesamten Sintervorgangs aufrechterhalten.

[0007] Die vorbestimmte Druckbeaufschlagung der Katalysatorscheiben während des Sinterns beträgt vorteilhafterweise zwischen 2 und 20 N/mm², bevorzugterweise zwischen 5 und 15 N/mm².

[0008] Eine Katalysatorscheibe zum Aufbau eines erfindungsgemäßen Stapelreaktors weist im Bereich des Kontaktes mit einer benachbarten Katalysatorscheibe Vorsprünge zur Ausbildung von Fugestellen auf. Beim Aufeinanderstapeln der Katalysatorscheiben im Grünlingszustand kommen die Katalysatorscheiben somit nicht mehr flächig aufeinander zu liegen, sondern stehen an den umlaufend oder unterbrochen ausgebildeten Vorsprüngen aufeinander. Mit dieser Ausgestaltung ist es möglich, zwischen den einzelnen Katalysatorscheiben beispielsweise als Kanäle dienende Hohlräume zu gestalten. Da sich der Druck, unter dem die Katalysatorscheiben aufeinander aufliegen nun nicht mehr auf die gesamte Fläche sondern nur auf die ausgebildeten Vorsprünge begrenzt, wird eine verbesserte Qualität der Fugestelle zwischen den Katalysatorscheiben nach dem Sintern erreicht.

[0009] In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung weisen in der Katalysatorscheibe ausgebildete oder durch zwei benachbarte Katalysatorscheiben gebildete Hohlräume, wie Verteiler- und Sammelkanäle, eine Einrichtung zum Stützen der Hohlräume auf. Durch diese Maßnahme wird eine Verformung der Katalysatorscheibe(n) während des Preßsinterns vermieden.

[0010] In Ausgestaltung der Erfindung ist die Einrichtung zum Stützen ein Kupfer-Gitternetz, das vorteilhafterweise wenigstens teilweise mit einem Metallblech bedeckt ist.

[0011] In anderer, bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung besteht die Einrichtung zum Stützen aus auf die Katalysatorscheibe aufgepreßten Stegen. Durch diese Maßnahme wird die Konstruktion vereinfacht und der Fertigungsaufwand minimiert, da keine separaten Teile mehr in bzw. zwischen die Katalysatorscheiben eingefügt werden müssen.

[0012] Die Erfindung ist anhand von Ausführungsbeispielen in der Zeichnung schematisch dargestellt und wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt in seitlicher Darstellung einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Katalysatorscheibe.

Fig. 2 zeigt in seitlicher Darstellung einen Schnitt durch einen aus mehreren aufeinanderge-

stapelten erfindungsgemäßen Katalysatorscheiben gebildeten Stapelreaktor vor dem Preßintern.

Fig. 3 zeigt im Ausschnitt und in seitlicher Darstellung einen Schnitt durch ein zweites Ausführungsbeispiel eines aus mehreren aufeinandergestapelten erfindungsgemäßen Katalysatorscheiben gebildeten Stapelreaktors.

[0013] Figur 1 zeigt in seitlicher Darstellung einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Scheibe 10 aus Katalysatormaterial im Grünlingszustand, nachfolgend der Einfachheit als Katalysatorscheibe bezeichnet. Bei der Katalysatorscheibe 10 handelt es sich um eine aus mindestens einem Katalysatorpulver durch Verpressen einen Formkörper bildende dünne und stark komprimierte Schicht, wie sie in der deutschen Patenmeldung mit dem Aktenzeichen 197 43 673.0 beschrieben ist. Dieser Formkörper verfügt über einen mittig angeordneten Durchbruch 11 sowie über an den Innen- und Außenrändern ausgebildete Vorsprünge 12a, 12b.

[0014] Wie im Zusammenhang mit Figur 2 ersichtlich ist, wird durch alternierendes Aufeinanderstapeln mehrerer um jeweils 180° gedrehter Katalysatorscheiben 10 eine Grundstruktur für einen Stapelreaktor 20 aufgebaut, in dem die Vorsprünge 12a bzw. 12b benachbarter Katalysatorscheiben 10 jeweils aufeinander zu liegen kommen. Die als Fügestellen bezeichnete Kontakte zwischen den einzelnen Katalysatorscheiben 10 sind mit dem Bezugszeichen 18 versehen.

[0015] Aufgrund der Vorsprünge 12a, 12b liegen die Flächen der Katalysatorscheiben 10 beabstandet zueinander, so daß zwischen den einzelnen Katalysatorscheiben 10 Hohlräume gebildet, die mit Gitternetzen 16 als Stützeinrichtung ausgefüllt sind.

[0016] In dem in der Figur 2 dargestellten Ausbildungsbeispiel wird die Struktur des Stapelreaktors 20 nach unten von einer Katalysatorscheibe 10' abgeschlossen, die mittig durchgehend abgeschlossen ist (Bezugszeichen 14).

[0017] Zur Ausbildung des Stapelreaktors werden die aufeinandergestapelten Katalysatorscheiben 10 unter Druckbeaufschlagung P gemeinsam gesintert. Durch dieses erfindungsgemäße Sintern unter Druckbeaufschlagung bilden sich Fügestellen 18 zwischen den Katalysatorscheiben 10 aus, die im Verhältnis zu dem porösen Körper der Katalysatorscheiben 10 dicht sind.

[0018] Das Zusammensintern kann weiter unterstützt werden, indem die Preßhaut an den Fügestellen 18, die beim Preßvorgang entsteht, durch Aufrauen entfernt wird.

[0019] Durch das Einbringen der Kupfer-Gitternetze 16 in die Hohlräume zwischen den Katalysatorscheiben 10 als Stützeinrichtung werden die beabstandet zueinander liegenden Bereiche der Katalysatorscheiben 10 unterstützt, so daß während des Sinterprozesses keine

Verformungen auftreten können.

[0020] Die Vorsprünge 12a, 12b können während des Preßvorganges der Katalysatorscheibe höher verdichtet werden, wodurch die Dichtheit der daraus resultierenden Fügestelle weiter verbessert wird.

[0021] Figur 3 zeigt in seitlicher Schnittdarstellung einen Ausschnitt aus einem Stapelreaktor 20', der analog zu dem in Figur 2 dargestellten Stapelreaktor aufgebaut ist. Im Unterschied zu dem Stapelreaktor 20 der Figur 2 sind in die Hohlräume 15 zwischen den Katalysatorscheiben 10 als Stützeinrichtungen Gitternetze 16 eingebracht. Die Edelstahlbleche 17 weisen eine Dicke von ca. 0,2 mm auf, die im Bereich der Vorsprünge 12a, 12b teilweise mit Metallblechen 17 aus Edelstahl bedeckt sind. Die Edelstahlbleche 17 entsprechen in ihrem Querschnitt dem Querschnitt der Vorsprünge 12a, 12b bzw. der Fügestellen 18, so daß in jeder Schicht die gleichen Anpreßdrücke herrschen.

[0022] Selbstverständlich handelt es sich bei den dargestellten und beschriebenen Katalysatorscheiben und Stapelreaktoren um Ausführungsbeispiele, die den Umfang der beanspruchten Erfindung nicht beschränken. So ist es möglich, die Stützeinrichtungen zum Abstützen der Bereiche der Katalysatorscheiben, die an Hohlräume angrenzen, einteilig mit der Katalysatorscheibe auszubilden. Dazu werden Stege auf die Katalysatorscheiben aufgepreßt, die vorteilhafterweise im wesentlichen senkrecht von der Katalysatorscheibe abstehen und deren Länge der einfachen oder doppelten Höhe der Vorsprünge 12a, 12b entspricht.

[0023] Die Erfindung ist auch nicht auf die dargestellte Anordnung der Vorsprünge 12a, 12b beschränkt. Je nach gewünschter Geometrie der Hohlräume in dem Stapelreaktor sind beliebige Anordnungen der Vorsprünge möglich. Auch der dargestellte Aufbau des Stapelreaktors durch alternierendes Stapeln von jeweils um 180° gedrehten Katalysatorscheiben ist natürlich variierbar.

[0024] Abschließend sei angemerkt, daß der Begriff "Katalysatorscheibe" in dieser Anmeldung sowohl den gepreßten Formkörper im Grünlingszustand als auch den einem Sinterprozeß unterzogenen Körper umfaßt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors (20) zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen aus einer Mehrzahl von aufeinandergestapelten Katalysatorscheiben (10), dadurch gekennzeichnet, daß ein Sintern der Katalysatorscheiben (10) gemeinsam erst in gestapeltem Zustand erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern unter vorbestimmter Druckbeaufschlagung (P) erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die Druckbeaufschlagung (P) während des gesamten Sintervorgangs aufrecht erhalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch 5
gekennzeichnet, daß die Druckbeaufschlagung (P)
zwischen 2 und 20 N/mm² beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Druckbeauf- 10
schlagung (P) zwischen 5 und 15 N/mm² beträgt.
6. Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung aus Koh-
lenwasserstoffen, aus mindestens zwei durch Pres- 15
sen von Katalysatormaterial hergestellten und im
gestapelten Zustand gesinterten Katalysatorschei-
ben (10, 10').
7. Stapelreaktor nach Anspruch 6, dessen Katalysa-
torscheiben (10, 10') im Bereich des Kontaktes mit 20
einer benachbarten Katalysatorscheibe ausgebil-
dete Vorsprünge (12a, 12b) aufweisen.
8. Stapelreaktor nach Anspruch 7, bei dem in einer
Katalysatorscheibe (10) ausgebildete oder durch 25
zwei benachbarte Katalysatorscheiben (10) gebil-
dete Hohlräume (15) eine Einrichtung (16, 17) zum
Stützen der Hohlräume aufweisen.
9. Stapelreaktor nach Anspruch 8, bei dem die Ein- 30
richtung zum Stützen ein Kupfer-Gitternetz (16) ist.
10. Stapelreaktor nach Anspruch 9, bei dem das Kup-
fer-Gitternetz (16) wenigstens teilweise mit einem 35
Metallblech (17) bedeckt ist.
11. Stapelreaktor nach Anspruch 8, bei dem die Ein-
richtung zum Stützen auf die Katalysatorscheibe
(10) aufgepreßte Stützstege sind. 40

45

50

55

Fig. 1

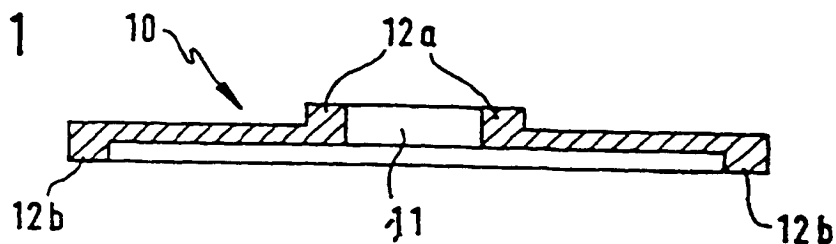


Fig. 2

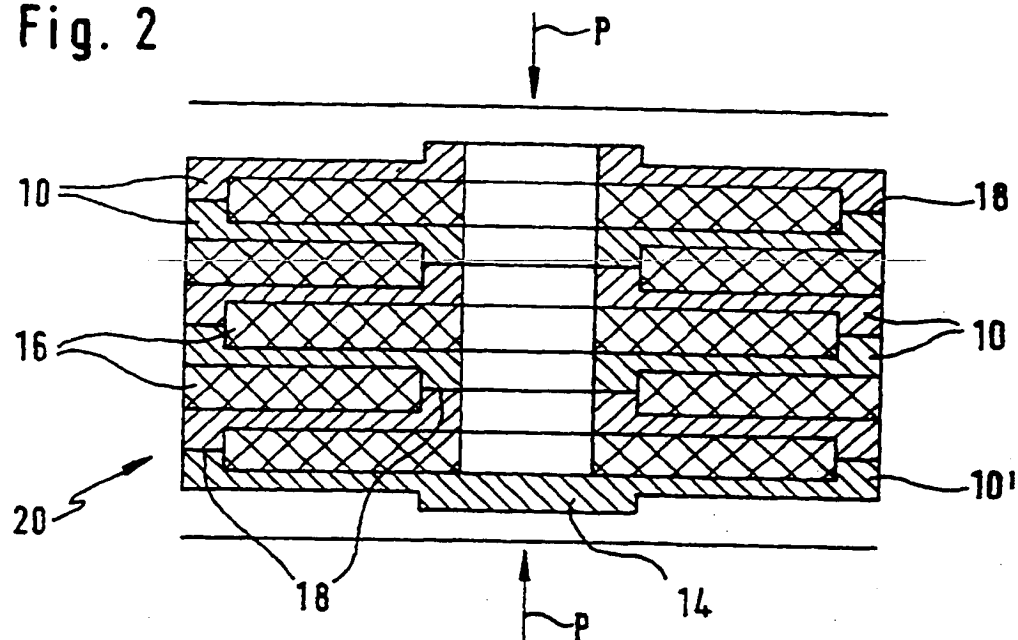
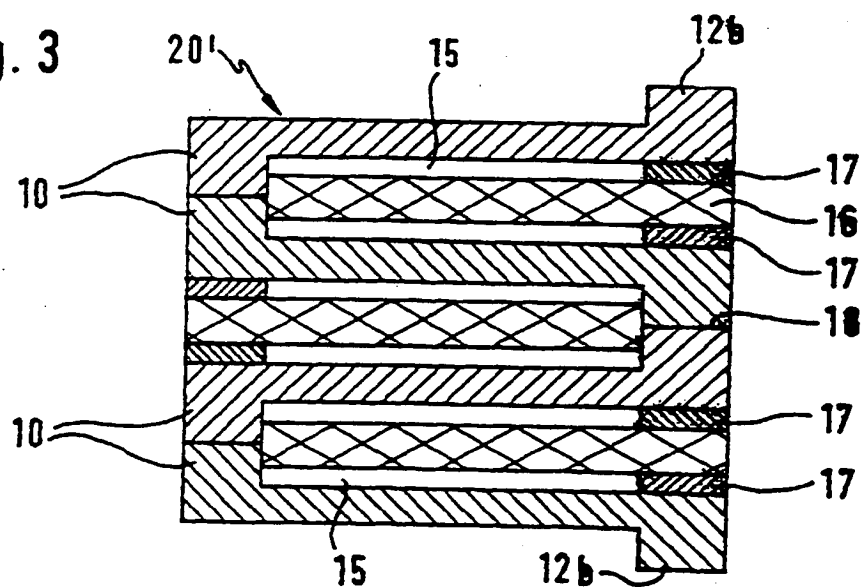
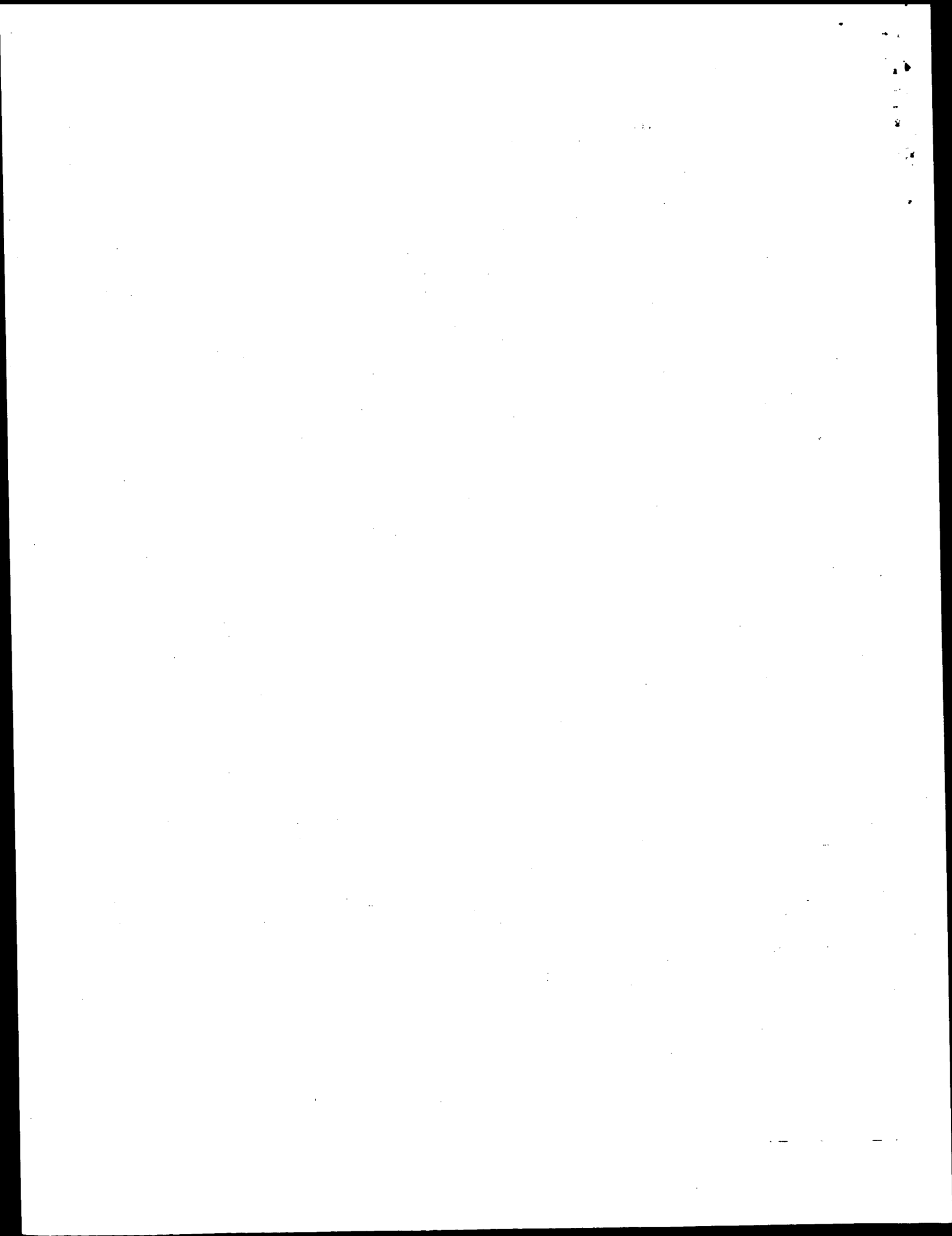


Fig. 3





(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 392 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
22.11.2000 Patentblatt 2000/47

(51) Int. Cl.⁷: B01J 8/02, B01J 19/24,
B23K 1/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(21) Anmeldenummer: 99111546.0

(22) Anmeldetag: 15.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Lamia, Oskar
73266 Bissingen (DE)
- Schüssler, Martin
89073 Ulm (DE)

(30) Priorität: 21.07.1998 DE 19832625

(71) Anmelder: XCELLSIS GmbH
73230 Kirchheim / Teck-Nabern (DE)

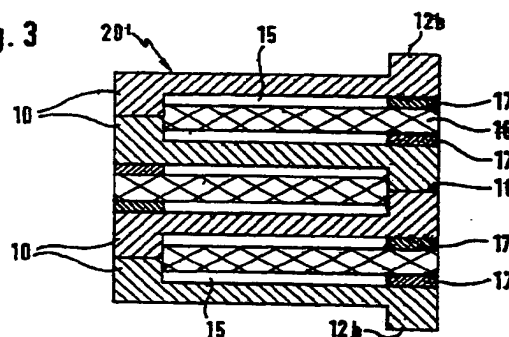
(74) Vertreter:
Kocher, Klaus-Peter Dipl.-Phys et al
DaimlerChrysler AG,
Intellectual Property Management,
FTP/A-C106
70546 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
• Heil, Dietmar
88477 Hörenhausen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines Stapelreaktors und Stapelreaktor zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen

(57) Zur Herstellung eines Stapelreaktors zur Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen werden mehrere aus porösen Katalysatormaterial gepreßte Katalysatorscheiben aufeinander gestapelt und gemeinsam unter Druckbeaufschlagung gesintert. Zur Ausbildung besonders dichter Fügestellen verfügen die Katalysatorscheiben über im Bereich des Kontaktes mit einer benachbarten Katalysatorscheibe ausgebildete Vorsprünge. In der Katalysatorscheibe ausgebildete oder durch zwei benachbarte Katalysatorscheiben gebildete Hohlräume weisen eine Einrichtung zum Stützen der Hohlräume auf, beispielsweise ein in den Hohlraum eingebrachtes Kupfer-Gitternetz, das wenigstens teilweise mit einer Metallfolie bedeckt sein kann, oder auf die Katalysatorscheibe aufgepreßte Stützstege.

Fig. 3



EP 0 974 392 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 1546

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, P, A	DE 197 43 673 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 15. April 1999 (1999-04-15) * das ganze Dokument *	1,6-9	B01J8/02 B01J19/24 B23K1/00
A	DE 196 52 823 A (FUHR GUENTER PROF DR) 26. März 1998 (1998-03-26) * das ganze Dokument *	1,6-8	
P, A	EP 0 870 541 A (EASTMAN KODAK CO) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) * Spalte 4, Zeile 26 - Spalte 5, Zeile 16 *	1,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B01J C01B H01M B23K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Prüfer	
DEN HAAG		Vlassis, M	
Abschlußdatum der Recherche			
29. September 2000			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 1546

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19743673 A	15-04-1999	WO 9917867 A	15-04-1999
		EP 0906890 A	07-04-1999
		EP 1019183 A	19-07-2000
		JP 11228105 A	24-08-1999
DE 19652823 A	26-03-1998	KEINE	
EP 0870541 A	14-10-1998	US 5993750 A	30-11-1999
		JP 11005029 A	12-01-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

